

METHOD OF FORMING SILICON OXIDE FILM AND SILICON NITRIDE OXIDE FILM, AND SILICON WAFER

Patent Number: JP2001044193
Publication date: 2001-02-16
Inventor(s): AKIYAMA SHOJI; KOBAYASHI NORIHIRO; OTSUKI TAKESHI
Applicant(s): SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001044193
Application Number: JP19990216135 19990730
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/316; H01L21/31; H01L21/318; H01L29/78
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method which can form an insulating film, which is ultrathin and is high in electrical reliability and is superior in equality of thickness under the water face, simply without using special facilities or processes.

SOLUTION: In this formation method, a silicon oxide film is made on the surface of a silicon wafer by heat-treating the silicon wafer under oxidative atmosphere, using a quick heating and quick cooling device. In this case, a silicon oxide film 15 nm or smaller in thickness is formed, by making the oxidative atmosphere the mixed gas between argon and oxygen, and making the heat treatment of the heat treatment 1,000 deg.C or over.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-44193

(P2001-44193A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	S 5 F 0 4 0
21/31		21/31	E 5 F 0 4 5
21/318		21/318	C 5 F 0 5 8
29/78		29/78	3 0 1 G
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-216135

(22) 出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 秋山 昌次

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72) 発明者 小林 徳弘

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74) 代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン酸化膜およびシリコン窒化酸化膜の形成方法ならびにシリコンウエーハ

(57) 【要約】

【課題】 極薄で電気的信頼性が高く、ウエーハ面内の膜厚均一性に優れた絶縁膜を、特別な設備や工程を使用することなく、簡単に形成することのできる方法を提供する。

【解決手段】 急速加熱・急速冷却装置を用いてシリコンウエーハを酸化性雰囲気下で熱処理することにより、該シリコンウエーハ表面にシリコン酸化膜を形成する方法において、前記酸化性雰囲気をアルゴンと酸素の混合ガスとし、前記熱処理の熱処理温度を1000℃以上とすることにより、膜厚が15nm以下のシリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法、およびこの方法により形成されたシリコン酸化膜を表面に有するシリコンウエーハ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 急速加熱・急速冷却装置を用いてシリコンウエーハを酸化性雰囲気下で熱処理することにより、該シリコンウエーハ表面にシリコン酸化膜を形成する方法において、前記酸化性雰囲気をアルゴンと酸素の混合ガスとし、前記熱処理の熱処理温度を1000℃以上とすることにより、膜厚が15nm以下のシリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項2】 前記アルゴンと酸素の混合ガス中のアルゴンガスの比率を10～80%とすることを特徴とする請求項1に記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項3】 前記熱処理の熱処理温度を1100℃～1300℃とすることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項4】 前記シリコンウエーハ表面の自然酸化膜を除去した後、前記熱処理を行なうことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項5】 前記シリコン酸化膜を形成した後、さらに急速加熱・急速冷却装置を用いて窒化性雰囲気中で熱処理することにより、シリコン窒化酸化膜を形成することを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のシリコン窒化酸化膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1ないし請求項4に記載の方法により形成されたシリコン酸化膜を表面に有するシリコンウエーハ。

【請求項7】 請求項5に記載の方法により形成されたシリコン窒化酸化膜を表面に有するシリコンウエーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、急速加熱・急速冷却(RTA: Rapid Thermal Annealing)装置を用いた極薄のシリコン酸化膜およびシリコン窒化酸化膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年デバイスの高集積化が進むに連れてゲート酸化膜の薄膜化が進行しており、厚さ10～15nm程度の膜厚が要求され、さらには5nm以下といった極薄のシリコン酸化膜も必要とされている。また、シリコン酸化膜に代わる絶縁膜として、シリコン窒化酸化膜が用いられるようになってきた。ところで、一般的なシリコン酸化膜の形成方法としては、水蒸気を含む雰囲気中で熱処理する湿式酸化(以下、パイロジェニック酸化と言うこともある)、乾燥酸素雰囲気で行なう乾式酸化があるが、前者の方が電氣的信頼性の高い酸化膜が得られることが知られている。また、酸化温度に関しては低温成長させた酸化膜は高温で成長させた膜よりも膜質が悪いことが知られている。従って、信頼性のある電気特性を有する酸化膜を得るためには、高温で湿式酸化を

用いることが好ましいと言える。

【0003】しかしながら、前記のような極薄のシリコン酸化膜を均一に形成するためには、酸化膜の成長速度を遅くする必要があるため、高温での湿式酸化は非常に困難であった。すなわち、極薄の酸化膜を形成するのに、高速の成長速度としたのでは、膜厚の制御等が出来ない。このため、特開平9-283750号公報に記載された方法では、窒素で水素・酸素混合ガスを希釈して酸化速度を遅らせることにより、比較的低温(850℃)ではあるが、パイロジェニック酸化により5nmのゲート酸化膜を形成するようにしている。この方法においては、通常の抵抗加熱式の熱処理炉(以下、バッチ炉と言う)が用いられている。

【0004】一方、極薄の酸化膜を形成するための熱処理炉としてRTA装置を用いている方法(RTO: Rapid Thermal Oxidationとも言う)があるが、このようなRTA装置で湿式酸化を行なうと、チャンバーがコールドウォールであるため装置内部の温度が低下した時に水蒸気が結露するという問題点があった。そこで、特開平7-297178号公報では、水蒸気を発生させる燃焼装置を熱処理チャンバーの外部に設置した外部燃焼方式を用いることによりこの問題を解決し、1000℃、30秒のパイロジェニック酸化(HClを添加する)により5nmのゲート酸化膜を形成する技術を開示している。

【0005】また、特開平9-106971号公報には、酸化前に塩素ガス流中で紫外線を放射する処理を取り入れることにより、RTA装置を用いた1000℃、30秒の乾式酸化で、膜質の良好な5.5nmの酸化膜が得られることが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した3つの方法には下記のような欠点があった。すなわち、特開平9-283750号公報に記載された方法は、バッチ炉を用いて極薄の酸化膜を形成しているので、形成される酸化膜厚の面内均一性が充分ではなく、特にウエーハが大口径になる程、バッチ炉内で面内が均一の温度分布になるのに時間を要するためその影響は顕著になる。また、パイロジェニック酸化を行なうため、爆発性のある水素ガスを供給、排気する設備が必要であった。

【0007】一方、特開平7-297178号公報に記載された方法は、RTA装置であるため、ウエーハが大口径になっても膜厚均一性については期待できるが、パイロジェニック酸化を行なうため、装置内部に水蒸気が結露する問題点を回避するためには、外部燃焼方式が必要であり、水素ガスを供給、排気する設備が必要とされる。また、比較的低温での酸化ではあるが湿式酸化であるので、酸化速度は速く、膜厚の正確な制御が難しいという問題点があった。

【0008】これに対し、特開平9-106971号公報に記載された方法は、RTA装置を用いた乾式酸化なので、水素関連の設備は不要であるが、酸化膜質を向上させるために酸化前に塩素ガス流中で紫外線放射を行なうため、これらに関連する特別な設備を必要としていた。

【0009】そこで本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、極薄で電気的信頼性（特に、酸化膜耐圧特性）が高く、ウエーハ面内の膜厚均一性に優れた酸化膜を、特別な設備や工程を使用することなく、簡単に形成することのできる方法を提供することを主たる目的とする。さらに、形成された酸化膜を利用し、電気的信頼性が優れた窒化酸化膜を簡便な方法で形成することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の請求項1に記載した発明は、急速加熱・急速冷却装置を用いてシリコンウエーハを酸化性雰囲気中で熱処理することにより、該シリコンウエーハ表面にシリコン酸化膜を形成する方法において、前記酸化性雰囲気をアルゴンと酸素の混合ガスとし、前記熱処理の熱処理温度を1000℃以上とすることにより、膜厚が15nm以下のシリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法である。

【0011】このように、酸化性雰囲気をアルゴンと酸素の混合ガスとしたことにより、アルゴンの酸素希釈効果だけでなく、アルゴンによる酸化膜のエッチング効果もあって、1000℃以上という高温下における酸化膜の成長速度を抑えることが可能となった。すなわち、RTA装置で高温、乾式酸化を低成長速度で行うことができ、これによって膜厚が15nm以下で、膜厚均一性が良好であり、電気的特性（酸化膜耐圧特性）に優れたシリコン酸化膜を形成することができる。

【0012】この場合、請求項2に記載したように、アルゴンと酸素の混合ガス中のアルゴンガスの比率を10～80%とすることができる。このように、アルゴンガスの比率を高めて行くと、この範囲では酸化速度の変化が非常に小さいので、酸化時間を制御することによって、酸化膜厚を正確にコントロールすることができる。

【0013】そして、この場合、請求項3に記載したように、熱処理の熱処理温度を1100℃～1300℃とすることが望ましい。1100℃以上とすれば、膜質も良好なものとなり、1300℃を超える温度ではウエーハにスリップ転位等が発生してウエーハ強度が低下する恐れがあるし、RTA装置への熱負荷が大きく、装置寿命に悪影響を及ぼす可能性があるからである。

【0014】さらに、この場合請求項4に記載したように、シリコンウエーハ表面の自然酸化膜を除去した後、前記熱処理を行なうことが望ましい。このようにしたのは、自然酸化膜は緻密性が低い膜であり、汚染物が膜中

に取り込まれている恐れがあるからである。

【0015】また、請求項5に記載したように、前記シリコン酸化膜を形成した後、さらに急速加熱・急速冷却装置を用いて窒化性雰囲気中で熱処理することにより、シリコン窒化酸化膜を形成することもできる。このような方法であれば、最初に形成されたシリコン酸化膜の膜厚均一性を損なうことなく、電気的特性の優れたシリコン窒化酸化膜を比較的簡便に形成することができる。

【0016】次に、本発明の請求項6に記載した発明は、請求項1ないし請求項4に記載の方法により形成されたシリコン酸化膜を表面に有するシリコンウエーハである。このようにして形成されたシリコン酸化膜は、膜厚均一性に優れた15nm以下の緻密な薄膜で、電気的特性に優れているので、このような酸化膜を有するシリコンウエーハを使用すれば、デバイス特性に優れたMOSデバイスを作製することができる。

【0017】また、請求項7に記載した発明は、請求項5に記載の方法により形成されたシリコン窒化酸化膜を表面に有するシリコンウエーハである。このようにして形成されたシリコン窒化酸化膜は、シリコン酸化膜と同等以上の電気的特性を示すので、このようなシリコン窒化酸化膜を有するシリコンウエーハを用いることにより、電気的特性が極めて優れたデバイスを作製することが可能となる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者らは、爆発の危険性のある水素ガスや金属の腐食性のある塩化水素ガス等を用いることなく、RTA装置を用いた乾式酸化で極薄で電気的信頼性（酸化膜耐圧特性）が高く、ウエーハ面内の膜厚均一性に優れた酸化膜を得るべく鋭意研究した結果、アルゴンガスと酸素ガスの混合雰囲気中で熱酸化することを発想し、本発明を完成させた。

【0019】すなわち、乾式酸化で電気的特性の良好な酸化膜を得るためには、高温で酸化することが不可欠であるが、高温で酸化をすると乾式酸化とは言え、その酸化速度がかなり速くなってしまい、15nm以下の膜厚を熱処理時間で制御するのが難しくなってしまう。そこで、酸素ガスをアルゴンガスで希釈して酸化速度を低下させることを想到した。

【0020】図1に1200℃と1100℃における酸化膜厚さと酸素雰囲気中のアルゴン濃度との関係を示した。アニール炉としてRTA装置を用い、雰囲気として酸素とアルゴンとの混合ガスを用いて60秒間の酸化処理を行なった。アルゴンと酸素の混合ガスによる高温アニールでは酸素を希釈して酸化速度を低下させる効果だけでなく、アルゴンによる酸化膜のエッチング効果という、塩素ガスなどには見られない特別な効果が加わる。

【0021】そのため、図1に示すようにアルゴンの比

率が増加すると共に形成される酸化膜厚が指数関数的に減少するのが判る。しかもこの現象は高温ほど顕著であることが図1より判る。この効果のため高温下において酸化膜の成長速度を抑えることが可能となり、特にアルゴン濃度が10～80%の範囲では酸化速度の変化が非常に小さい。従って、この濃度範囲では、酸化時間をコントロールすることで微妙な膜厚制御を行い易い。このため、高温下においても例えば5nm以下の酸化膜の形成が、膜厚均一性良く十分に可能となる。

【0022】このような乾式酸化により酸化膜を形成し、低温の湿式酸化で形成された極薄の酸化膜の電気的特性と同程度の電気的特性を得るためには、酸化温度は1000℃以上とする必要があり、好ましくは1100℃～1300℃とするのがよい。1000℃以上、特に1100℃以上とすれば、緻密で膜質の良好なものとなる。また、1300℃を超える温度ではウエーハにスリップ転位等が発生し、ウエーハ強度が低下する恐れがあるし、RTA装置への熱負荷が大きく、装置寿命に悪影響を及ぼす恐れがある上に、ウエーハが汚染される心配もあるからである。

【0023】また、熱処理前のウエーハは、濃度の薄いフッ酸水溶液等でウエーハ表面の自然酸化膜を除去しておくことが好ましい。自然酸化膜は緻密性が低い膜であり、汚染物が膜中に取込まれている恐れがあるからである。従って、これを除去した上で、本発明の方法により、極薄の酸化膜を形成すれば、酸化膜全体が極めて膜質の良好なものとして行うことができる。

【0024】このように、本発明の方法により形成された15nm以下で、正確に膜厚が制御されたシリコン酸化膜は、薄膜でありながら電気特性が良好で、しかも膜厚均一性に優れているので、このような酸化膜を有するシリコンウエーハを用れば、デバイス特性に優れたMOSデバイスを作製することができる。

【0025】さらに、上記のようにして形成されたシリコン酸化膜を有するシリコンウエーハに対して同様のRTA装置を用いて、窒化性雰囲気（例えば、一酸化窒素などの酸化窒素ガス）で熱処理を行うことにより、シリコン酸化膜中に窒素が導入され、シリコン窒化酸化膜を形成することができる。

【0026】ここで本発明のシリコンウエーハを熱処理するのに使用する熱処理装置を説明する。まず本発明で用いられるシリコンウエーハの急速加熱・急速冷却装置としては、熱放射によるランプ加熱器のような装置を挙げることができる。また、市販されているものとして、例えばシュティアク マイクロテック インターナショナル社製のSHS-2800のような装置を挙げることができ、これらは特別複雑なものではなく、高価なものでもない。

【0027】ここで、本発明で用いたシリコン単結晶ウエーハの急速加熱・急速冷却装置（RTA装置）の一例

を示す。図4は、RTA装置の概略図である。図4の熱処理装置10は、石英からなるチャンバー1を有し、このチャンバー1内でウエーハを熱処理するようになっている。加熱は、チャンバー1を上下左右から囲繞するように配置される加熱ランプ2によって行う。このランプはそれぞれ独立に供給される電力を制御できるようになっている。

【0028】ガスの排気側は、オートシャッター3が装備され、外気を封鎖している。オートシャッター3は、ゲートバルブによって開閉可能に構成される不図示のウエーハ挿入口が設けられている。また、オートシャッター3にはガス排気口が設けられており、炉内雰囲気気を調整できるようになっている。

【0029】そして、ウエーハ8は石英トレイ4に形成された3点支持部5の上に配置される。トレイ4のガス導入口側には、石英製のバッファ6が設けられており、導入ガスがウエーハに直接当たるのを防ぐことができる。また、チャンバー1には不図示の温度測定用特殊窓が設けられており、チャンバー1の外部に設置されたパイロメータ7により、その特殊窓を通してウエーハ8の温度を測定することができる。

【0030】以上のような熱処理装置10によって、ウエーハを急速加熱・急速冷却する熱酸化処理は次のように行われる。まず、熱処理装置10に隣接して配置される不図示のウエーハハンドリング装置によって、ウエーハ8を挿入口からチャンバー1内に入れ、トレイ4上に配置した後、オートシャッター3を閉める。

【0031】そして、窒素ガスで十分パージした後、雰囲気ガスを酸素とArの混合ガスに切り替え、加熱ランプ2に電力を供給し、ウエーハ8を例えば1100～1300℃の所定の温度に昇温する。この際、目的の温度になるまでに要する時間は例えば20秒程度である。次にその温度において所定時間保持することにより、ウエーハ8に高温熱処理を加えることができる。所定時間経過し高温熱処理が終了したなら、ランプの出力を下げウエーハの温度を下げる。この降温も例えば20秒程度で行うことができる。最後に、ウエーハハンドリング装置によってウエーハを取り出すことにより、熱酸化処理を完了する。さらに熱酸化処理するウエーハがある場合には、次々にウエーハを投入して連続的にRTA処理を行うことができる。

【0032】

【実施例】以下、実施例と比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

（実施例）熱酸化処理用RTA装置として、上記シュティアク・マイクロテック・インターナショナル社製のSHS-2800を用い、熱酸化処理条件は、1200℃、60秒、雰囲気はAr15%（容量）、O₂85%とした。シリコンウエーハは、直径200mmの鏡面研

磨品を2枚用いた(試料番号をA、Bとする)。

【0033】熱酸化処理後の試料について、酸化膜厚と電気的特性(酸化膜耐圧)としてTZDB(絶縁破壊耐圧)、TDDDB(経時的絶縁破壊耐圧)を測定した。酸化薄膜の厚さはA、B共に5.0nmである。酸化膜厚測定用のエリブソメーターにはガートナー社製のL115Cを用いた。

【0034】TZDBとTDDDBの測定結果を図2と図3に示した。ここで言うTZDBの良品率とは、ゲート酸化膜厚5.0nm、ゲート面積8mm²、判定電流値1mA/cm²、室温の条件下で、酸化膜耐圧が8MV/cm以上を有するものの率である。また、TDDDBの良品率とは、ゲート酸化膜厚5.0nm、ゲート面積4mm²、ストレス電流値0.01A/cm²、室温の条件下で、酸化膜耐圧が1C/cm²以上を有するものの率である。

【0035】本発明の方法で形成した酸化薄膜のTZDB特性における良品率はほぼ100%(図2参照)であり、また、TDDDB特性における良品率は約90%と良好な値を示している。また、実施例で成長させた5.0nmの酸化薄膜の面内の膜厚分布は、5.0±0.1nmであり、膜厚のバラツキも低く抑えられていることが判った。

【0036】次に、上記方法で、5nmの酸化膜を形成した別のウエーハを、上記と同じRTA装置を用いて、一酸化窒素ガス雰囲気下、1100℃、60秒の熱処理を行い、窒化酸化膜を形成し、酸化膜と同一のTZDBとTDDDBを測定した。その結果、TZDB特性における良品率はほぼ100%、TDDDB特性における良品率は90%以上であった。

【0037】(比較例)比較例として、シリコンウエーハ2枚(試料番号をC、Dとする)を通常の縦形バッチ炉で酸化薄膜を850℃、15分間、ドライ酸素雰囲気下で成長させた以外は実施例と同様に処理して酸化膜厚さと酸化膜耐圧を測定した。酸化薄膜の厚さはC、D共に5.0nmである。

【0038】通常のバッチ炉により形成した酸化薄膜のTZDB良品率は70%程度にとどまる(図2参照)。また、TDDDB良品率は20%程度にとどまる(図3参照)結果となった。

【0039】また、上記の定電流TDDDBの測定では、以下で定義されるQ_{bd}(破壊に至るまでに注入された総電荷量)を求め、実施例と比較例を比較した。

$$Q_{bd} (C/cm^2) = J (A/cm^2) \times T (sec)$$

ここに、J:ストレス電流、T:50%の素子が破壊されるのに要した時間である。この結果、Q_{bd}は比較例では約0.7C/cm²であったのに対し、実施例(酸化膜)では約2.3C/cm²と良好な値を示した。

【0040】以上の試験結果から絶縁膜耐圧特性、特にTDDDB特性が飛躍的に向上したことが判り、高信頼性を有する絶縁薄膜の形成に本発明の方法が有効であることが明らかになった。

【0041】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0042】例えば、本発明の実施例では直径200mm(8インチ)のシリコンウエーハに酸化膜を形成しているが、近年の250mm(10インチ)~400mm(16インチ)あるいはそれ以上の大直径化にも十分対応することができる。

【0043】

【発明の効果】以上、詳述したように、本発明によれば、極薄で電気的信頼性が高く、ウエーハ面内の膜厚均一性に優れた酸化膜または窒化酸化膜を、特別な設備や工程を使用することなく、非常に簡便な方法で形成することができる。従って、高品質絶縁膜を有するシリコンウエーハを歩留り良く、高い生産性で製造することができ、コストダウンを図ることができる。また、この絶縁膜付きシリコンウエーハを用いれば、デバイス特性に優れたMOSデバイスを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】1200℃または1100℃×60秒アニール時の酸化膜厚に対するアルゴン濃度の影響を示す結果図である。

【図2】本発明と従来の方法によって成長させた酸化膜のTZDB評価による良品率(%)の比較図である。

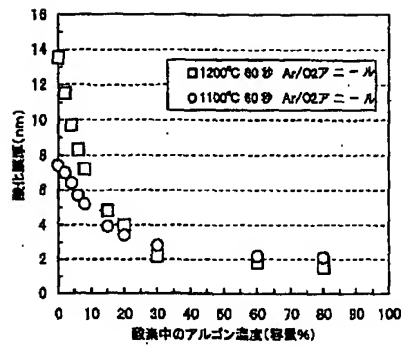
【図3】本発明と従来の方法によって成長させた酸化膜のTDDDB評価による良品率(%)の比較図である。

【図4】本発明で使用する急速加熱・急速冷却装置の一例を示す概略図である。

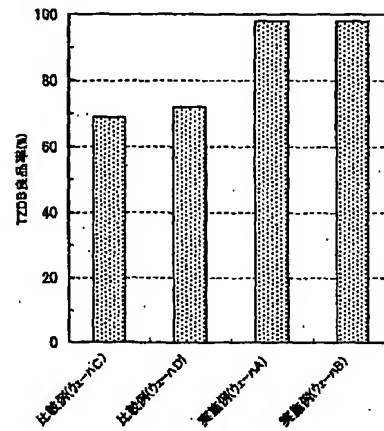
【符号の説明】

1…チャンバー、2…加熱ランプ、3…オートシャッター、4…石英トレイ、5…3点支持部、6…バフファ、7…パイロメータ、8…ウエーハ、10…熱処理装置。

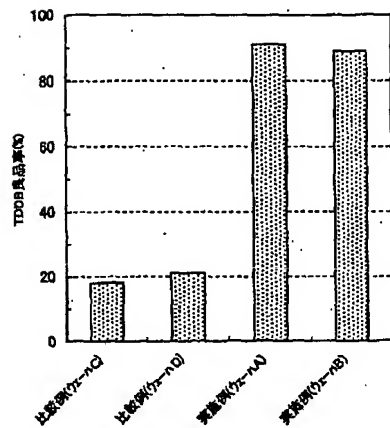
【図1】



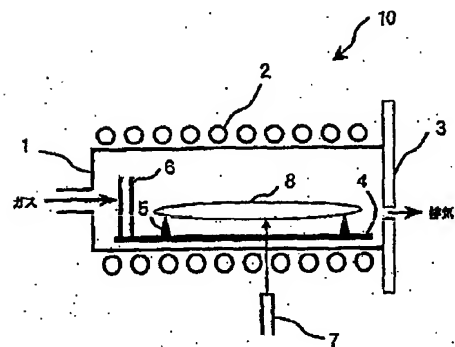
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 大槻 剛

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

Fターム(参考) 5F040 DA19 DC01 ED03 FC00

5F045 AA20 AB32 AB34 AC11 AC16
AD14 AD15 AD16 AF03 BB02
BB08 BB16 DP04 EK12 GB13
HA16 HA25
5F058 BA06 BC02 BC11 BE03 BF56
BF62 BH04 BJ01